

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20220105001

涂层锆合金冲击-滑动磨蚀损伤行为*

张强¹ 李思功¹ 周腾² 朱丽婷²

(1. 中广核研究院有限公司 深圳 518000
2. 西南交通大学摩擦学研究所 成都 610031)

摘要: 磨蚀是核电厂燃料元件失效的主要形式之一。燃料棒与定位格架磨蚀可能导致包壳破损和裂变产物泄露,引起一回路剂量超标,影响核电厂安全运行。在实际工况中,流体湍流引起格架和燃料棒之间的相对运动,其界面发生的位移可能是往复滑动,间歇冲击或数个运动的组合,即冲击-滑动摩擦磨蚀。涂层锆合金是事故容错燃料最有应用潜质的候选包壳,其磨损研究尚不够系统和全面。采用新型可控能量冲击-滑动磨蚀试验机,研究冲击能量和循环次数对锆合金 Cr 涂层磨蚀损伤行为的影响,并且对试验后试样进行白光干涉仪、扫描电镜(SEM)及电子探针(EPMA)等的表征,阐述锆合金 Cr 涂层磨蚀损伤的行为规律。结果表明:试样磨损随着循环次数的增加而增大,但随着冲击能量的增大而减小;Cr 涂层提高了界面的接触刚度和接触正压力值,并且减少了冲击过程中的接触时间,从而减小了包壳管材料的磨蚀。关注锆合金 Cr 涂层在低速高频模式下的耐磨损性能,可以为材料的工程应用提供试验数据。

关键词: 锆合金; Cr 涂层; 冲击-滑动; 磨蚀

中图分类号: TG171

Impact-sliding Wear Behavior of Cr-coated Zirconium Alloy

ZHANG Qiang¹ LI Sigong¹ ZHOU Teng² ZHU Liting²

(1. China Nuclear Power Technology Research Institute, Shenzhen 518000, China;
2. Tribology Research Institute, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract: Rod-grid abrasion is a key failure mode of the nuclear fuel element, which may lead to fuel leakage and radioactivity release. Concerning the reactor safety operation, it is very important to study the friction and wear of the cladding material. As one of the ATF (accident tolerant fuel) candidate cladding material, the wear research on the Cr-coated zirconium alloy is not systematic and comprehensive. A new controllable energy impact-sliding wear testing machine is applied to study the effects of impact energy and cycle times on the abrasive damage behavior of Cr coating on zirconium alloys. The samples after the tests are characterized by white light interferometer, scanning electron microscope (SEM) and electron-probe micro-analysis (EPMA), and the mechanism of abrasion damage of Cr coating of zirconium alloy is explained. The wear of the specimen increases with the increase of the cycle number, but decreases with the increase of the impact energy. The Cr coating improves the interface contact stiffness and contact positive pressure values, and reduces the contact time during impact, thus reducing the wear of the cladding tube material. This paper focuses on the Cr-coated zirconium alloy abrasion in a low speed / high frequency mode, which may provide test data for engineering application.

Keywords: zirconium alloy; Cr coating; impact-sliding; fretting

0 前言

由于良好的力学性能、热物理性能、耐腐蚀性能和抗辐照性能,锆合金成功应用于核反应堆包壳^[1-3]。核电站中流致振动往往引起关键部件的严重磨蚀^[4],

例如蒸汽发生器传热管、热交换器管道和燃料组件^[5-7]。燃料组件与栅格之间的相互运动可能导致燃料棒发生多种类型的失效,如接触疲劳、磨蚀和腐蚀^[8-10]。燃料包壳过度磨蚀会导致放射性燃料的泄露,增加一回路剂量,严重时导致反应堆停工检修^[11-12]。

流体湍流引起格架和燃料棒之间的相对运动,其

* 四川省科技计划资助项目(2022JDJQ0019)。

Fund: Supported by Sichuan Science and Technology Planning Project (2022JDJQ0019)。

20220105 收到初稿, 20220616 收到修改稿

界面发生的位移可能是往复滑动, 间歇冲击或数个运动的组合^[10], 即冲击-滑动摩擦磨损。针对燃料包壳磨损行为, 研究表明复合的运动比单一摩擦磨损带来的磨损率高很多倍。齐欢欢等^[13]研究了包壳与格架之间的微动磨损, 并建立磨损深度模型, 评估燃料棒包壳是否满足机械完整性的要求。HERPEN 等^[14]研究了试验时间对 304L 不锈钢室温冲击-滑动磨损的影响, 结果发现冲击-滑动的磨损机制十分复杂, 并不是简单的将滑动定律与冲击定律简单叠加^[15], 因此研究包壳材料的冲击-滑动磨损行为为显得很重要。

2011 年日本福岛核事故发生后, 核工业界加紧研发安全、可靠、经济并具有耐事故裕度的事故容错燃料 (ATF)。目前 ATF 包壳材料研发有两种思路^[16-18]: 改进现有锆合金包壳材料的抗氧化性和力学性能 (涂层); 研发抗氧化性能好的新材料替代锆合金。本文以锆合金及其铬涂层为研究对象, 力图揭示其冲击-滑动磨蚀损伤演变规律。

1 材料和测试方法

试验在新型可控能量冲击-切向磨损试验设备^[19]上进行, 采用管/圆柱接触模式, 其中, 试样 Zr 合金以及 Cr 涂层尺寸为 $\phi 9.5 \times 30$ mm 的管, Zr 合金的元素主要为约 1.1% 的 Nb、0.25% 的 Fe、4.42% 的氧元素和其他元素, Cr 涂层采用磁控溅射制备, 涂层厚度约为 12 μm , 如图 1 所示。作为对磨副的圆柱试样为 $\phi 10.5 \times 30$ mm 的 Inconel 718 合金。

研究不同的冲击能量对包壳材料的磨蚀性能的影响。试验基本参数为: 切向滑动速度为 90 mm/s, 冲击质量块为 600 g; 冲击速度分别为 60、90、120 mm/s, 对应的单次循环的冲击能量 E_i 分别为 1.08、2.43、4.32 mJ; 每组试验的循环次数为 10^4 次。同时, 为了研究材料的损伤演变, 考察了冲击能量为 2.43 mJ 时, 循环次数分别为 10^3 、 2×10^3 、 5×10^3 、 7×10^3 和 10^4

次时的磨蚀情况, 每组试验重复 3 次。

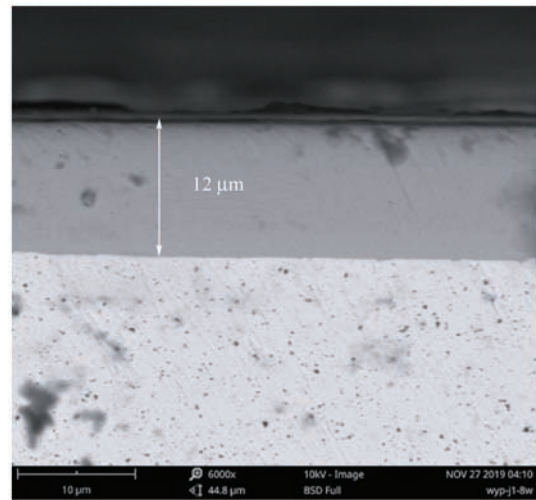


图 1 Cr/Zr 涂层的截面形貌

Fig. 1 Cross-section image of Cr/Zr coating.

试验结束后, 使用 BRUKER 3D 白光干涉轮廓仪测量磨痕的三维形貌, 由 Vision64 软件分析磨痕的磨损体积。使用扫描电子显微镜 (JSM-6610LV) 观测磨痕的微观形貌, 电子探针显微分析仪 (EPMA, 8050G) 测量磨痕表面的元素分布。

2 试验结果

2.1 冲击能量对材料损伤的影响

试验研究了不同的冲击能量对锆合金包壳材料及其铬涂层的冲击-滑动磨蚀损伤机理的影响。如图 1 所示, 为循环次数 $N=50$ 次, 冲击能量 E_i 分别为 1.08、2.43、4.32 mJ 时, Zr 合金及 Cr/Zr 涂层冲击过程中的速度响应曲线。可以看到在不同的 E_i 作用下, Zr 合金的回弹速度始终略大于 Cr/Zr 涂层的回弹速度。图 2 显示了在磨蚀试验过程中的接触力-时间响应曲线, 可见, 同一种材料在不同的冲击能量下, 冲击能量越大, 接触时间越长, 接触力越大。说明铬涂层提高

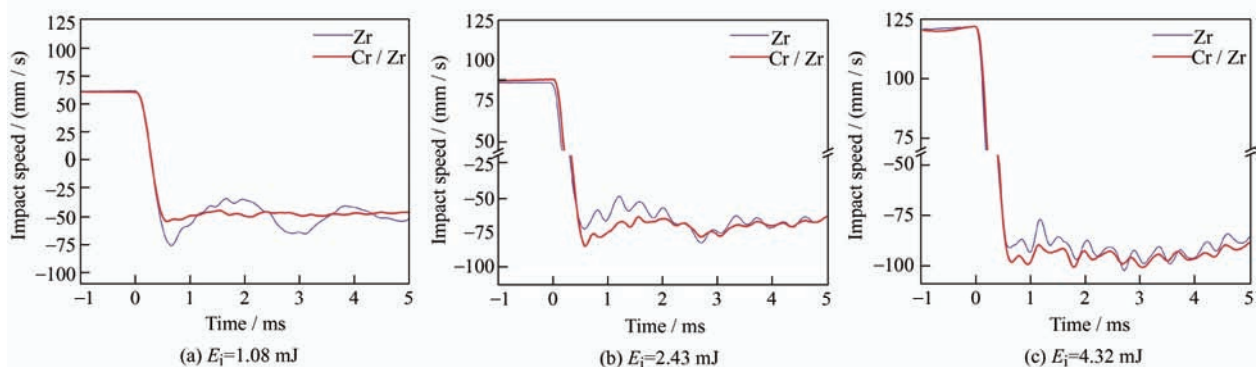


图 2 不同冲击能量下的速度响应曲线, $N=50$

Fig. 2 Speed curve at different E_i , $N=50$

了材料在冲击时的接触正压力值, 并且减少了冲击过程中的接触时间。

图 3 显示了不同冲击能量作用下, Zr 合金及 Cr / Zr 涂层在不同循环次数时的冲击力峰值曲线。可见, 随着冲击能量的增加, 材料的冲击力峰值增

加。初始接触力峰值与最后趋于稳定时的接触力峰值差别不大。通过对图 4a 和 4b 的比较, 可见铬涂层的冲击力峰值均略大于钎合金基体材料。其原因是较硬的涂层材料提高了弹性模量, 改变了冲击接触状况。

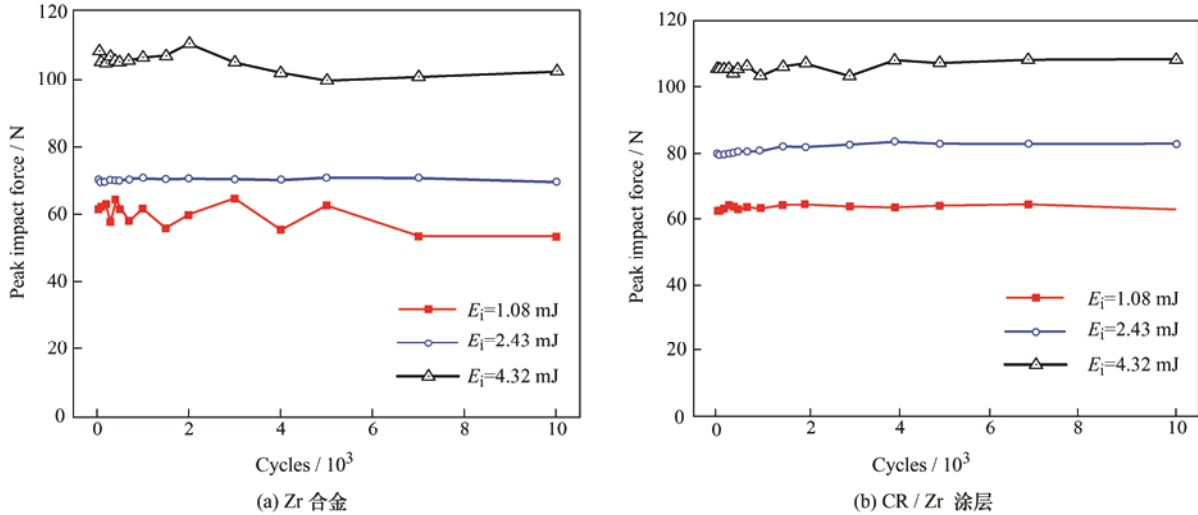


图 3 不同循环次数下的冲击力峰值
Fig. 3 Peak impact force with different cycles

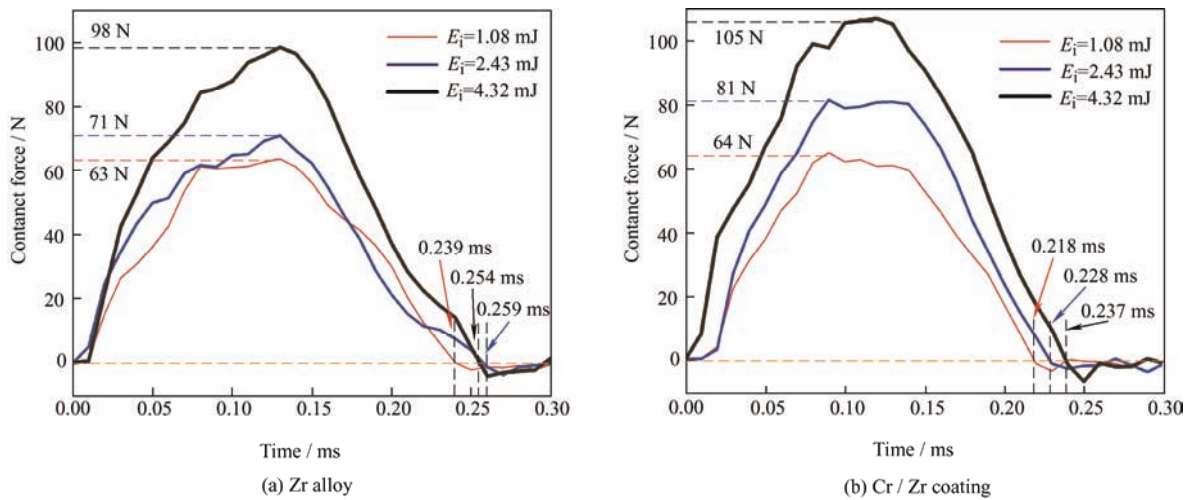


图 4 冲击界面行为响应曲线, N=50
Fig. 4 Impact interface response curve, N=50

图 5 所示为不同冲击能量作用下两种材料的摩擦因数随循环次数变化的曲线图。在滑动速度为 90 mm / s 的情况下, Zr 合金的摩擦因数初始值相较于 Cr / Zr 涂层的高。由图 5a 可以得出, Zr 合金在冲击能量为 2.43 mJ 时, 摩擦因数为三组试验中最大的, 摩擦因数在 2×10^3 次循环之后达到 0.23 左右, 最后趋于稳定。而在冲击能量为 1.08 mJ 和 4.32 mJ 时, 摩擦因数均相对较低, 最后稳定于 0.19 左右。而 Cr / Zr 涂层的初始摩擦因数比 Zr 合金的低。从图 5b 中可以看到, 冲击能量为 1.08 mJ 时, 摩擦因数在 7×10^3 次循环之后达到 0.2 左右,

之后趋于稳定; 冲击能量为 2.43 mJ 时, 摩擦因数在 5×10^3 次循环之后, 增至 0.21 后趋于稳定; 而最后一组试验摩擦因数在 10^3 次循环之后就逐渐达到稳定阶段, 摩擦因数值约为 0.18。可见, 冲击能量越大, 摩擦因数达到最大值时所需的循环次数越低, Cr 涂层可以延缓包壳材料摩擦因数达到最大值所需的循环次数, 起到减小磨损的作用。

图 6 所示在不同的 E_i 作用下冲击 10^4 次下磨痕的三维形貌。可见, 当冲击能量为 1.08 mJ 时, 磨痕呈长椭圆形, 而随着能量的增加, 磨痕趋于圆形。从图中可以看出, Zr 合金基体的磨痕较深, 而 Cr 涂层的

磨痕较浅。图7显示了磨痕的体积和面积,可以看到Zr合金和Cr/Zr涂层表现出了不同的磨损规律。锆合金基体在磨蚀试验过程中磨损得较为严重,而且磨损体积和磨损面积随着冲击能量的增加而减小。一个

有意思的现象是,冲击能量的增加一般情况下会使得材料表面的破坏加剧,从而使得磨痕的面积或者体积呈上升趋势,但是在本研究却发现随着冲击能量的增加,Zr和Cr/Zr的磨损体积和面积均有所降低。

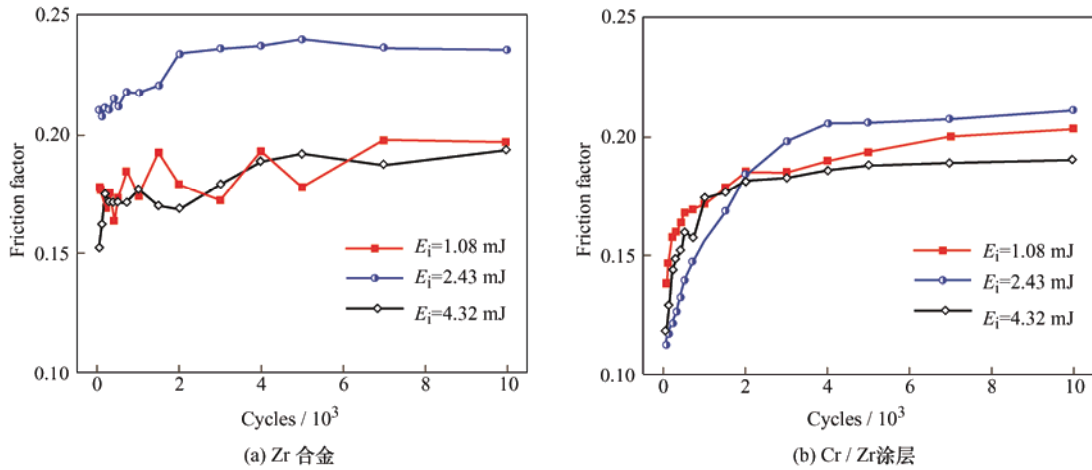


图5 不同冲击能量作用下的摩擦系数曲线

Fig. 5 Friction factors at different E_i

由图6和图7可以得出,铬涂层大大提升了锆合金基体的磨蚀性能,极大程度上降低了锆合金材料的磨损。其中,当冲击能量为2.43 mJ时,镀铬

涂层的锆合金包壳材料磨蚀量最小,磨损体积仅为锆合金基体的7.4%,磨损面积的18.7%。

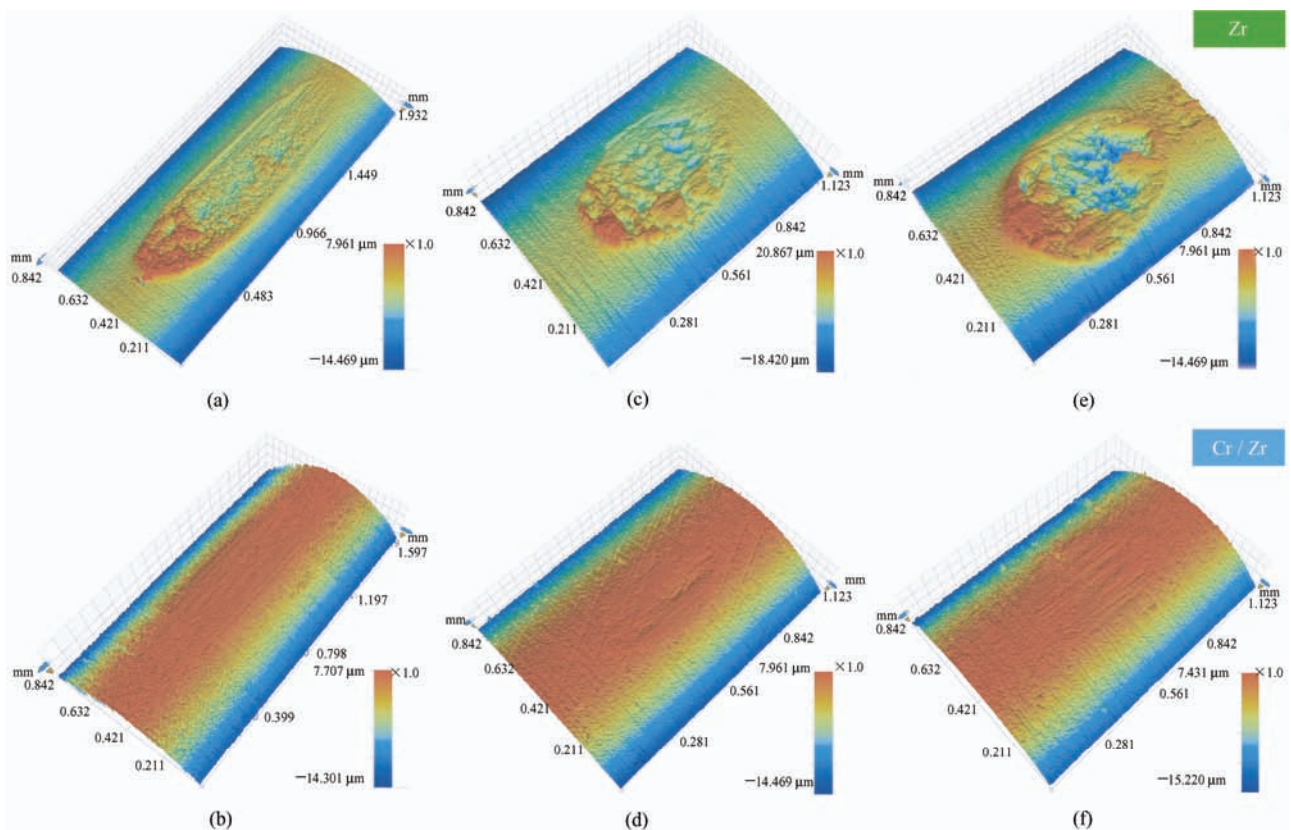


图6 Zr合金和Cr/Zr涂层在不同 E_i 作用下磨痕形貌($N=10^4$)

Fig. 6 Three-dimensional topography of the wear scar at different E_i ($N=10^4$)

针对以上结果不难发现,铬涂层对保护锆合金基体、提高材料的磨蚀性能方面有很好的表现。尤其是当冲击能量为2.43 mJ时,Cr涂

层耐磨性能最优。故而研究了在冲击能量为2.43 mJ的条件下,锆合金及铬涂层的摩擦磨损情况。

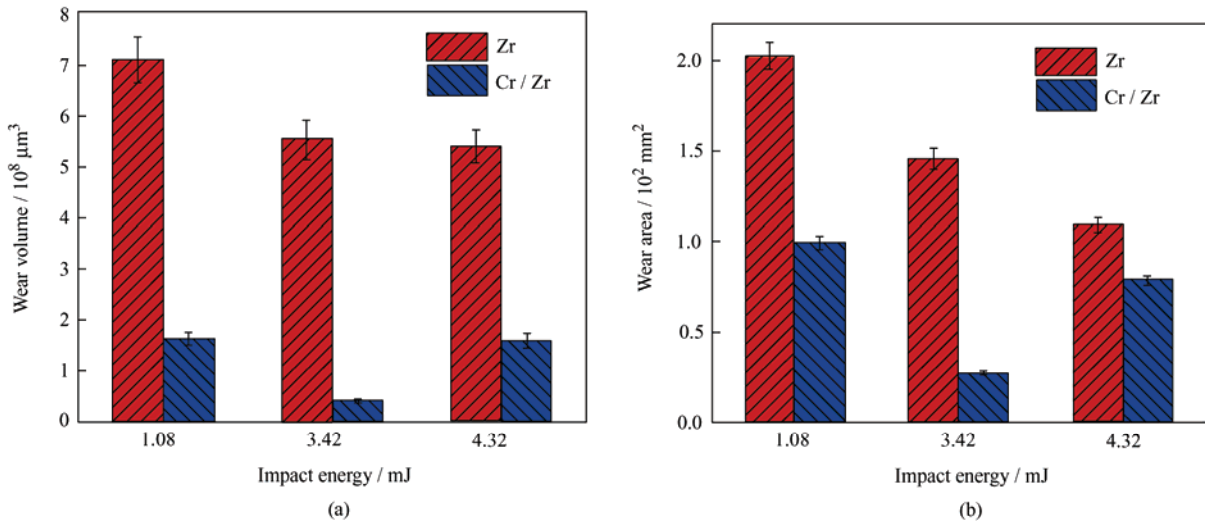


图 7 不同冲击动能作用下 Zr 及 Cr / Zr 涂层磨痕的体积和面积

Fig. 7 Wear scar volume and area of Zralloy and Cr coating cladding at different E_i

图 8 所示为不同能量下的冲击-滑动试验中 Cr / Zr 涂层磨痕的微观扫描电镜图。从图中可以看到, 当冲击能量输入为 1.08 mJ (速度为 60 mm / s) 时, 即滑动速度远大于冲击速度, 磨痕显示出狭长

的形状, 滑动速度方向的长度达到 $1\ 617\ \mu\text{m}$, 此时磨痕表面出现大量的摩擦氧化, 并出现犁沟、分层等现象。从图 8e 可以看出, 磨痕较浅, 磨痕表面分布有部分氧化物质, 此时磨损机制主要是氧化反应。

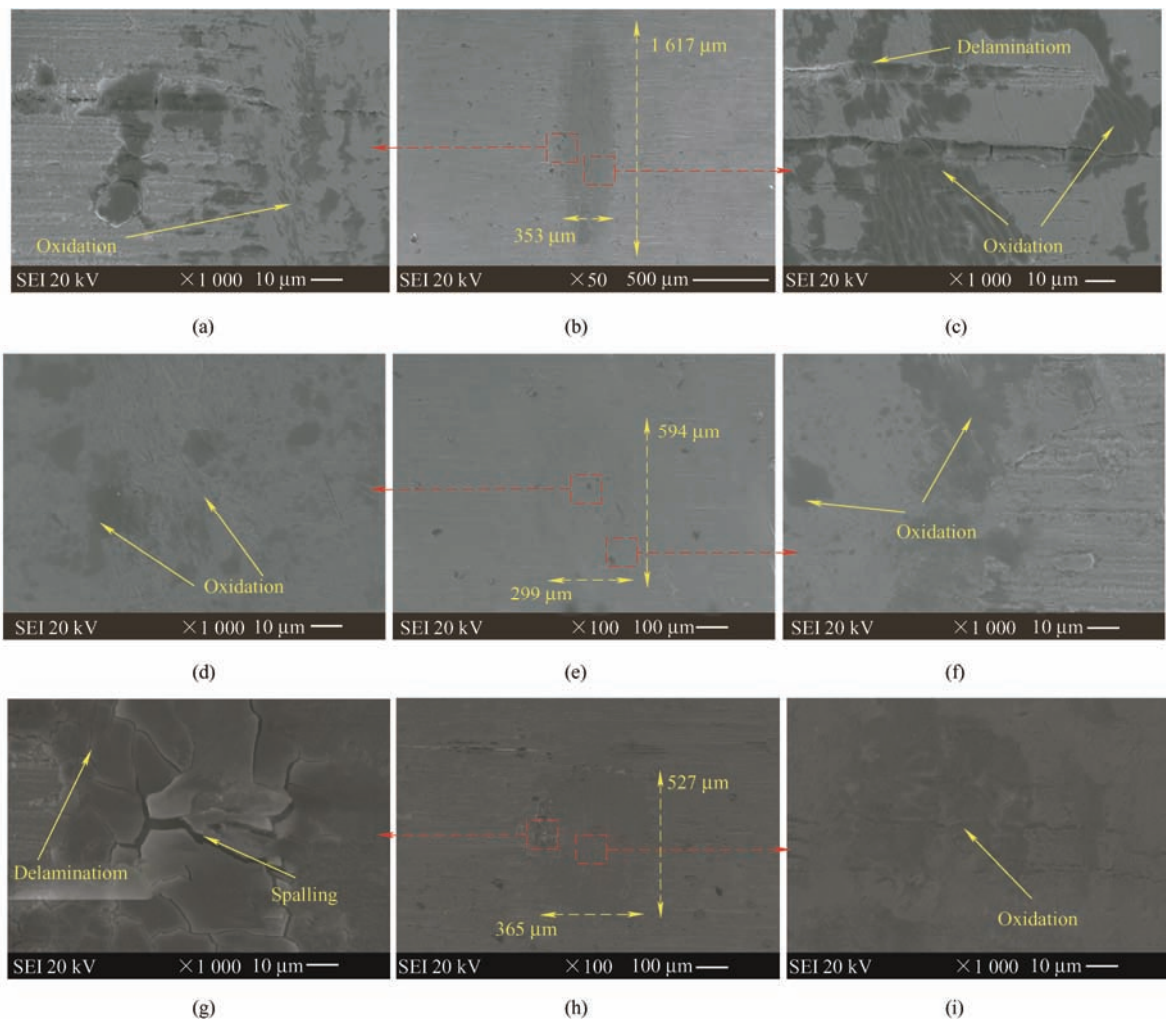


图 8 磨痕的形貌(a)~(c) 1.08 mJ, (d)~(f) 2.43 mJ, (g)~(i) 4.32 mJ

Fig. 8 Wear scar micrographs under different E_i : (a)~(c) 1.08 mJ, (d)~(f) 2.43 mJ, (g)~(i) 4.32 mJ

在图 8i 中可以观察到磨痕边缘出现了分层和剥落现象, 磨痕中心部分发现有犁沟。图 9 为 Cr/Zr 涂层在冲击能量为 1.08 mJ 时磨痕表面的元素分布情况。EPMA 结果显示磨痕中心的 Cr 元素含量最高, 而 Zr 元素少见, 说明此时的铬涂层未在冲击-滑动运动

中被完全磨损掉, 仍然对基体起着保护作用。同时, 氧元素的大量分布, 说明磨痕区域发生了严重的氧化反应, 与图 8 得到的结果一致。少量的 Fe 元素说明摩擦过程中对磨副 Inconel 718 合金和试样磨损与区域发生了材料的转移。

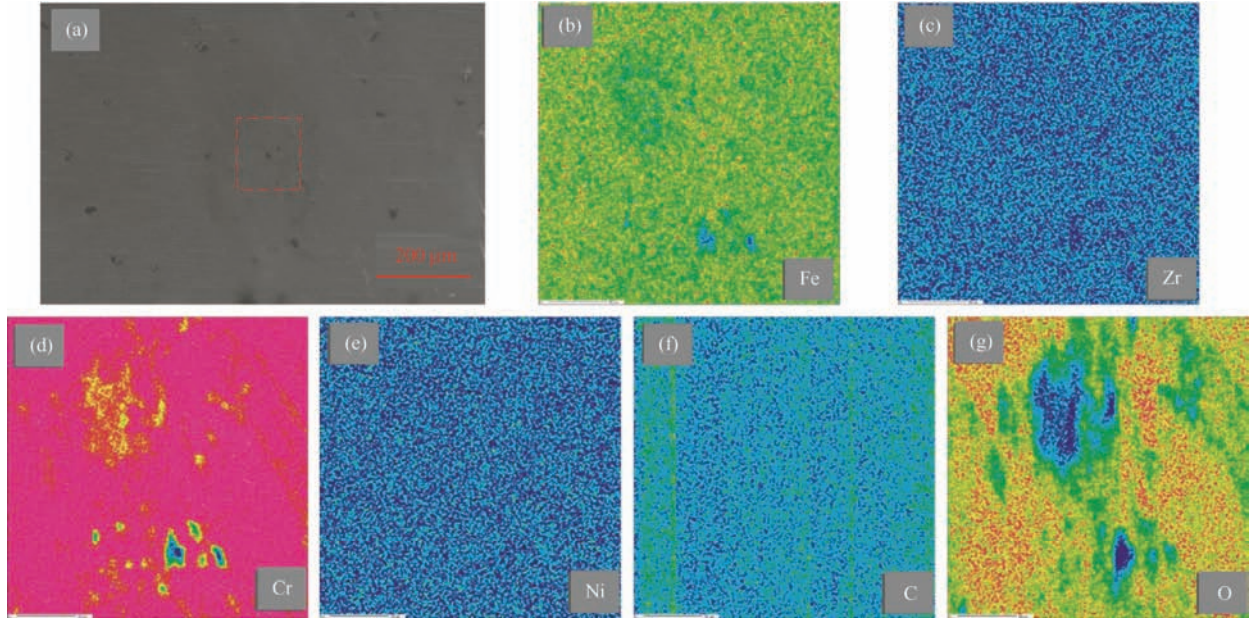


图 9 Cr/Zr 涂层磨痕的元素分布 ($E_i=2.43$ mJ)

Fig. 9 Elemental distribution of Cr/Zr alloy wear scar ($E_i=2.43$ mJ)

2.2 不同循环次数下的损伤演变

通过研究不同循环次数下材料的磨损体积和磨损面积, 如图 10 所示, 发现钆合金基体磨损严重, 并且随着试验循环次数的增加, 磨损体积和磨损面

积一直处于线性上升趋势。而镀铬的钆合金则很好地保护了钆合金基体, 表现出了极好的减磨特性。其磨损体积和磨损面积一直较低, 而且在循环次数达到 5×10^3 到 10^4 次时处于相对稳定阶段。

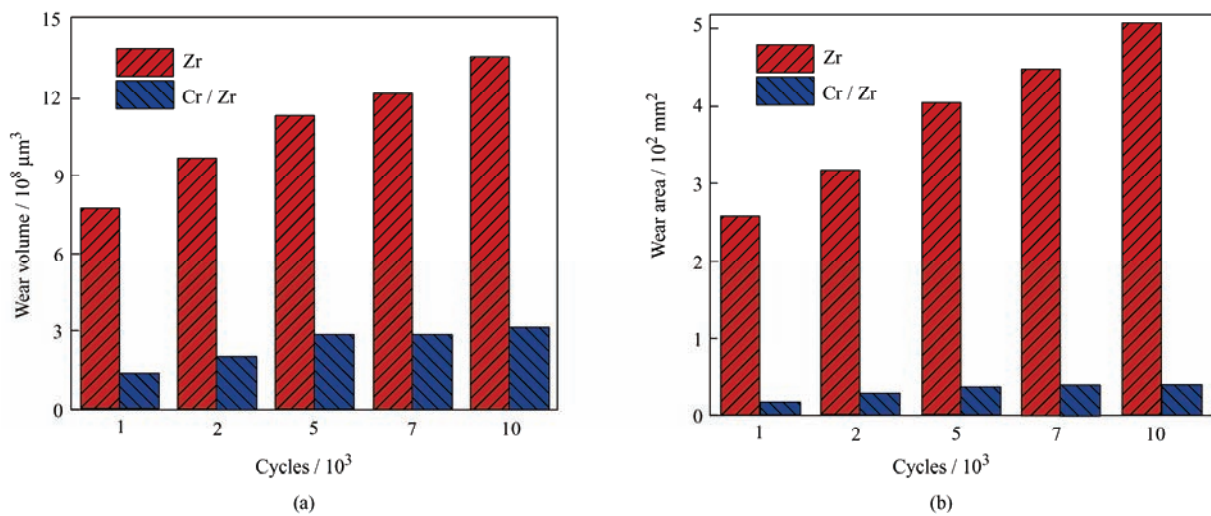


图 10 不同循环次数磨痕体积

Fig. 10 Wear volume and area with different cycles.

Cr/Zr 涂层在冲击能量为 2.43 mJ 时, 磨痕随循环次数变化的形貌图如图 11 所示, 可以看到冲击-滑动循环次数为 10^3 次时, 磨痕较浅, 随着循环次数的

增加, 磨痕深度也随之增加, 由三维形貌可以得到磨痕的二维轮廓图, 如图 12 所示。与图 11 相对应的, 可以看到循环次数为 10^3 次时, Cr/Zr 涂层磨痕较浅,

而 Zr 合金则相对来说磨痕较为明显。而且可见由于受到滑动速度产生的切向力, 磨痕一边产生了严重的材

料堆积现象。随着循环次数的增加, Cr / Zr 涂层磨痕深度也不到 3 μm, 而 Zr 合金的磨痕深度达到了 9 μm。

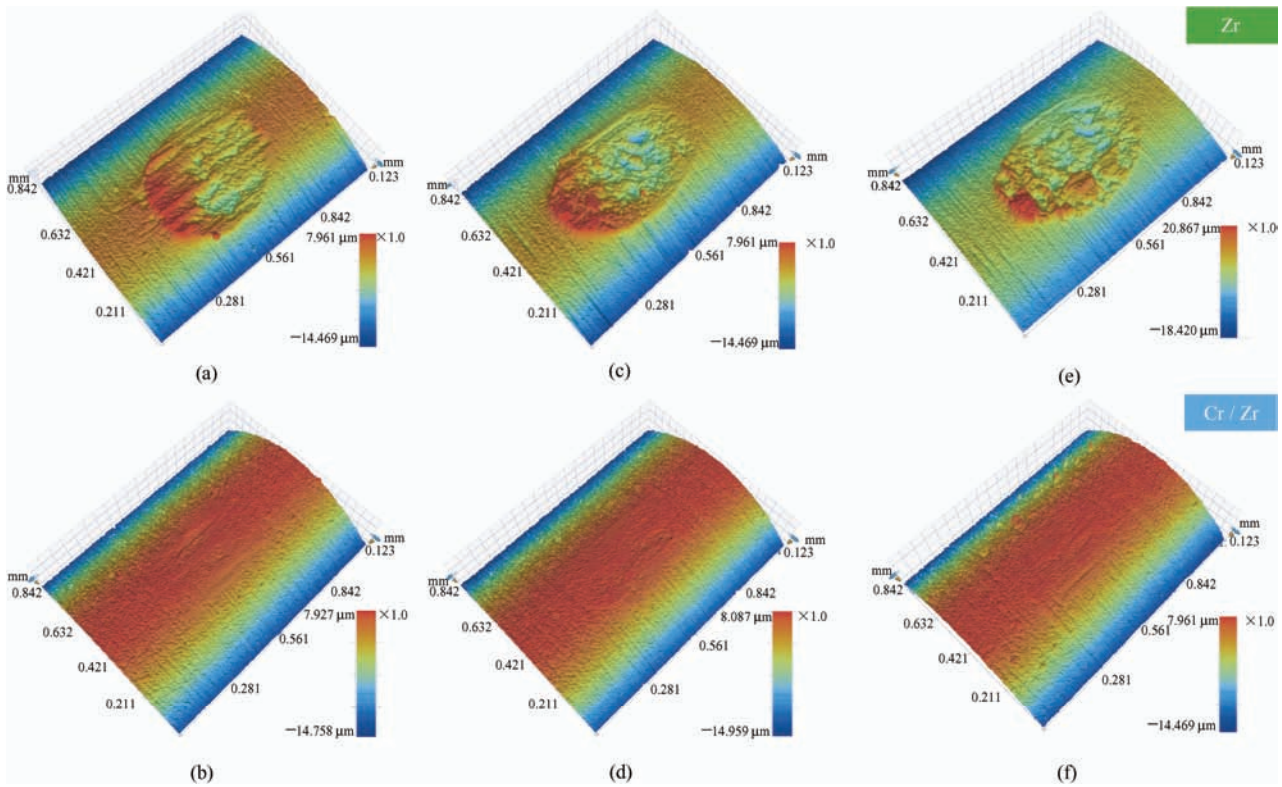


图 11 磨痕随循环次数变化形貌图

Fig. 11 Three-dimensional topography of the wear scar with varied cycles.

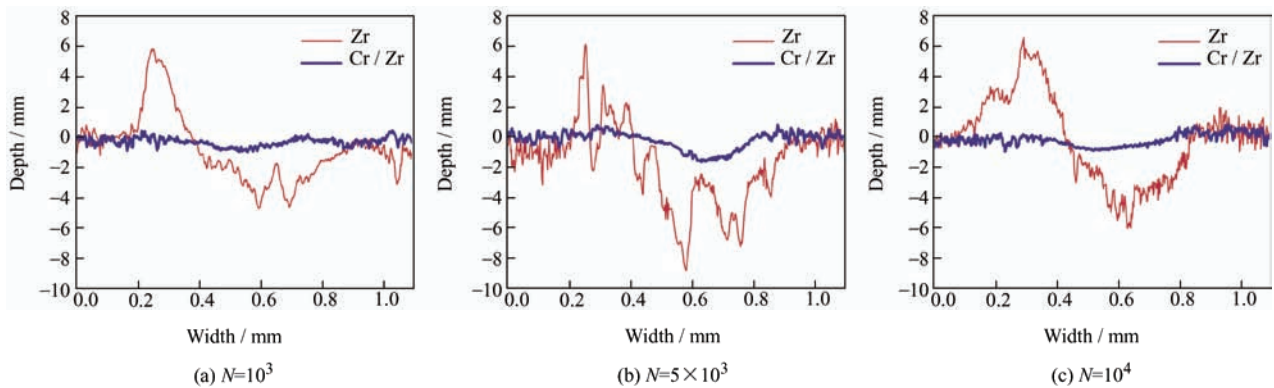


图 12 不同循环次数下磨痕轮廓

Fig. 12 Section profiles of the wear scar of Zr alloy and Cr / Zr coating with varied cycles.

3 讨论

钎合金包壳材料的磨损过程有三个连续的阶段, 分别为预磨损、氧化膜磨损以及钎合金磨损阶段, 而且一旦氧化层以下的钎合金暴露出来, 磨损率可能会进一步加速^[20]。有研究发现, 材料的硬度不同, 与材料的耐冲击性能也有一定的关联^[21], 这可能由于镀铬涂层改变了钎合金基体的力学性能,

使得钎合金在冲击-滑动过程中, 能够更迅速地反弹, 减少接触时间和压入深度。从图 3 和图 4 可以得出, 相比于 Zr 合金, Cr / Zr 涂层在冲击-滑动试验的每个循环内, 接触力值增加, 而接触时间相对减少。

如图 7 所示, 随着冲击能量的增加, 钎合金基体磨损体积和磨损面积均大幅度的降低。通过图 6 可知, Zr 合金磨痕的一端出现严重的材料堆积现象, 在测量磨痕面积和体积时会影响结果, 而 Cr / Zr 涂

层则没有材料的堆积。排除磨痕材料堆积对试验结果的影响,理论上磨痕的面积、体积会随着冲击能量的增大而增大,但是在冲击能量为 1.08 mJ 时,磨痕的面积、体积均为最大,这一反常现象是由于冲击频率的不同造成的。GARCIA 等^[22]发现冲击-滑动磨损试验中,磨损率是随频率而下降的。

本文所运用的冲击-滑动摩擦磨损试验机,在设计时固定了行程范围,所以将对磨副试样加速到不同的冲击速度之后,自由撞击的行程有所不同,造成了以不同的冲击速度进行试验,实际作用频率会有差别的。例如本文中,冲击速度为 60、90、120 mm/s 时,试验频率分别为 3.4、5.2 和 5.2 Hz。在相同的循环次数下,由于低冲击能量试验频率较低,故而体现出输入能量越低磨损越严重的趋势。

4 结论

(1) 开发了新型可控能量冲击-滑动磨损试验机,设备输出稳定、数据精确,可较好地用来研究材料的冲击-滑动磨损性能。

(2) 制备了厚度为 12 μm 的致密 Cr 涂层,显著增强了锆合金基体的耐磨损性能。试验结果显示材料磨损随着循环次数的增加而增大,但随着冲击能量的增加而减小,这是由于冲击能量影响了试验频率与接触时间,导致了磨损量的变化。

(3) 从冲击能量与循环次数两方面研究了锆合金 Cr 涂层的抗磨损性能,特别是涂层在冲击-滑动复合工况下的耐磨性能。特别关注锆合金 Cr 涂层在低速高频模式下的耐磨性能,可为材料的工程应用提供数据支持。

参 考 文 献

- [1] 岳雅楠, 陈寰, 余施佳, 等. 锆合金 Cr 涂层包壳管在环向压缩作用下的裂纹行为[J]. 中国表面工程, 2021, 34(6): 102-110.
YUE Yanan, CHEN Huan, YU Shijia, et al. Crack behavior of Cr coating zircaloy cladding tubes under ring compression[J]. China Surface Engineering, 2021, 34(6): 102-110. (in Chinese)
- [2] 宋肖肖, 李柯, 赵婕宇, 等. 磁控溅射 Cr/CrN 和 Cr/CrN/CrAlN 涂层的抗高温氧化性能[J]. 中国表面工程, 2020, 33(1): 63-72.
SONG Xiaoxiao, LI Ke, ZHAO Jieyu, et al. High temperature oxidation resistance of magnetron sputtered Cr/CrN and Cr/CrN/CrAlN coating[J]. China Surface Engineering, 2020, 33(1): 63-72. (in Chinese)
- [3] DRYEPONDT S, UNOCIC K A, HOELZER D T, et al. Development of low-Cr ODS FeCrAl alloys for accident-tolerant fuel cladding[J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, 501: 59-71.
- [4] ZHANG S H, UKAI S, NISHIKAWA T, et al. Development and characterization of γ/α transformable FeCrAl-ODS alloys by cobalt addition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 797: 390-398.
- [5] CAI Z B, LI Z Y, YIN M G, et al. A review of fretting study on nuclear power equipment[J]. Tribology International, 2020, 144: 1-16.
- [6] LAI P, ZHANG H, ZHANG L F, et al. Effect of micro-arc oxidation on fretting wear behavior of zirconium alloy exposed to high temperature water[J]. Wear, 2019, 424-425: 53-61.
- [7] KIM J S, PARK S M, LEE Y Z. The effects of wear debris under fluid flow environment on fretting wear mechanism of nuclear fuel cladding tube supported by supporting grid[J]. Tribology Transactions, 2010, 53(3): 452-462.
- [8] 位东辉, 吴亚文, 贺秀杰, 等. 锆合金表面 CrAl 涂层的高温氧化与拉伸行为[J]. 中国表面工程, 2019, 32(2): 10-18.
WEI Donghui, WU Yawen, HE Xiujie, et al. High-temperature oxidation and tensile behaviors of Cr-Al coating on zirconium alloy[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(2): 10-18. (in Chinese)
- [9] 黄鹤, 邱长军, 陈勇, 等. 锆合金表面磁控溅射与多弧离子镀 Cr 涂层的高温抗氧化性能[J]. 中国表面工程, 2018, 31(2): 51-58.
HUANG He, QIU Changjun, CHEN Yong, et al. High temperature oxidation resistance of magnetron sputtering and multi-arc ion plating Cr films on zirconium alloy[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(2): 51-58. (in Chinese)
- [10] LU W, THOULESS M D, HU Z, et al. CASL structural mechanics modeling of grid-to-rod fretting[J]. JOM, 2016, 68(11): 2922-2929.
- [11] 高雯. 锆合金包壳和 GH4169 镍基合金的微动摩擦磨损性能研究[J]. 核动力工程, 2020, 41(4): 85-90
GAO Wen. Fretting friction wear behavior of zircaloy and Ni-based GH4169 alloy[J]. Nuclear Power Engineering, 2020, 41(4): 85-90. (in Chinese)
- [12] HU Z. Developments of analyses on grid-to-rod fretting problems in pressurized water reactors[J]. Progress in Nuclear Energy, 2018, 106: 293-299.

- [13] 齐欢欢, 冯志鹏, 吴万军, 等. 压水堆燃料棒包壳微振磨损计算方法[J]. 核动力工程, 2017, 38(5): 54-57.
QI Huanhuan, FENG Zhipeng, WU Wanjun, et al. Method for calculation of fretting wear of PWR fuel rod cladding[J]. Nuclear Power Engineering, 2017, 38(5): 54-57. (in Chinese)
- [14] HERPEN A V, REYNIER B, PHALIPPOU C. Effect of test duration on impact/sliding wear damage of 304L stainless steel at room temperature: Metallurgical and micromechanical investigations[J]. Wear, 2001, 249(1-2): 37-49.
- [15] YI Meigui, WANG Wenjian, HE Weifeng, et al. Impact-sliding tribology behavior of TC17 alloy treated by laser shock peening[J]. Materials, 2018, 11(7): 1229-1245.
- [16] ZINKLE S J, TERRANI K A, GEHIN J C, et al. Accident tolerant fuels for LWRs: A perspective[J]. Journal of Nuclear Materials, 2014, 448(1-3): 374-379.
- [17] YU Yanqing, ZHOU Liucheng, CAI Zhenbing, et al. Research on the mechanism of DD6 single crystal superalloy wear resistance improvement by femto second laser modification[J]. Applied Surface Science, 2021: 151691.
- [18] LORENZO-MARTIN C, AJAYI O O, HARTMAN K. Effect of Al_2O_3 coating on fretting wear performance of Zr alloy[J]. Wear, 2019, 426-427: 219-227.
- [19] CAI Z B, CHEN Z Q, SUN Y. Development of a novel cycling impact-sliding wear rig to investigate the complex friction motion[J]. Friction, 2019, 7(1): 32-43.
- [20] BLAU P J. A multi-stage wear model for grid-to-rod fretting of nuclear fuel rods[J]. Wear, 2014, 313(1-2): 89-96.
- [21] CAI Z B, CHEN Z Q, QIAN H. Impact fretting wear behavior of 304 stainless steel thin-walled tubes under low-velocity[J]. Tribology International, 2017, 105: 219-228.
- [22] GARCIA A I, RAMIL A, CELIS J P. A mild oxidation model valid for discontinuous contacts in sliding wear tests: role of contact frequency[J]. Wear, 2003, 254(5-6): 429-440.

作者简介: 张强, 男, 1982 年出生, 博士, 副研究员。主要研究方向为反应堆材料。

E-mail: 1160822362@qq.com